

論文 硝酸塩系硬化促進剤を用いたコンクリートのフレッシュ性状と初期強度発現性状

堀田 和宏*1・神代 泰道*2・酒井 正樹*3・吉田 理紗*4

要旨：練混ぜから1時間はスランプ15cm以上を確保し、6～8時間後に圧縮強度12N/mm²に到達するコンクリートを検討するため、硝酸塩系硬化促進剤と早強ポルトランドセメントを使用したW/C=35%のコンクリートの各種性状を確認した。その結果、硬化促進剤と減水剤の相性が重要であり、硬化促進剤を対セメント質量の4～8%添加し、高性能AE減水剤を使用することで、目標性能を満足することを確認した。また材齢初期の圧縮強度と積算温度の関係から、目標強度と材齢に応じた硬化促進剤添加率の目安を得ることができた。
キーワード：フレッシュ性状, 硬化促進剤, 初期材齢, 圧縮強度, 凝結, 積算温度

1. はじめに

近年、日本全体の生産年齢人口が減少傾向にある中、建設業においても技能労働者の不足が課題となっており、生産性の向上が求められている。このような情勢の中、コンクリート工事における省力化・工期短縮のためには養生期間を短縮できる速硬性のあるコンクリートが有効であり、早期供用開始が要求される耐震補強工事やインフラ構造物の施工においても効果的である。また、支保工の存置や現場における養生に要する期間を短縮できるプレキャストコンクリート（以下、PCa）も大きな注目を受けており、PCa部材製造工程では型枠の転用が重視されるため、製造ラインの効率化のため早期に脱型できるコンクリートが望まれている。例えば、6～8時間で脱型あるいは吊上げ可能強度に到達すれば1日当たり2回の打込みが可能となる。コンクリートの硬化速度を促進する混和剤としては塩化物、亜硝酸塩、硝酸塩等を主成分とした硬化促進剤が知られている²⁾が、添加率を大きくすると流動性が低下するという課題^{3),4)}があった。そこで、本研究では硝酸塩系硬化促進剤と種々の減水剤を組み合わせ使用し、練混ぜから1時間はスランプ15cm以上を確保し、6～8時間後にPCaの吊上げ可能強度である12N/mm²に到達する速硬性と流動性を併せ持つコンクリートについて検討を行った。

2. 実験概要

実験概要を表-1に示す。既往の研究において課題とされるように、速硬性と流動性を併せ持つためには、使用する硬化促進剤と減水剤の組合せのバランスが重要である。また、硬化促進剤の硬化促進効果に養生温度が影響するという報告もある⁵⁾。そこで、まず、実験Iでは目標を満足する組合せを選定するため、硬化促進剤と3

種類の減水剤についてフレッシュ性状や初期強度発現性状等の各種性状を20℃環境下で比較した。次に実験IIでは、実験Iで選定した調査を用いて、PCaの加熱養生を模擬した40℃環境下における初期強度発現性状を確認し、温度依存性を検討した。

3. 実験I（減水剤の組合せによる各種性状の比較）

3.1 コンクリートの使用材料および調査

コンクリートの使用材料を表-2に示す。本検討で使用する硝酸塩系硬化促進剤は、硝酸塩がセメントの水和を促進することでコンクリートの初期強度発現性を向上させる機構を有する液体のコンクリート用硬化促進剤である。組み合わせる減水剤はいずれもJIS A 6204に適合するものとし、それぞれ銘柄の異なる3種類（A, B, C）とした。Aはポリカルボン酸系化合物を主成分とする高性能AE減水剤であり、BはAを本検討用に成分調整し硬化促進剤を用いたコンクリートに対してスランプ保持性能を高めたものである。Cはポリエーテル系化合物を

表-1 実験概要

項目	概要
目標性能	<ul style="list-style-type: none"> 練混ぜ後1時間までスランプ15cm以上を確保する 20℃環境下において材齢6～8時間で12N/mm²を確保する
実験I	硬化促進剤と3種類の減水剤(高性能AE減水剤と高性能減水剤)の組合せを比較し、目標性能を満足する仕様を確認する
実験II	実験Iで選定した調査を用いて、養生温度を40℃とした場合の初期強度発現性状を取得する

*1 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 研究員 修士(工学) (正会員)

*2 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 主席技師 博士(工学) (正会員)

*3 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 副主任研究員 修士(工学) (正会員)

*4 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 主任 修士(工学) (正会員)

主成分とする高性能減水剤であり、コンクリート製品に使用される。

コンクリートの調合を表-3 に示す。PCa の初期強度発現性を重視し、材齢 1 日で 24N/mm² 程度の強度発現が可能となるよう、早強ポルトランドセメントを用いて、水セメント比は 35%、単位水量は 165kg/m³ とした。

各シリーズの混和剤添加率を表-4 に示す。硬化促進剤の添加率は対セメント質量の 0~8% とし、固形分の補正はせず、練混ぜ水の一部として計量した。目標スランブは PCa 工場の場内運搬によるスランブの低下を 1cm 見込んで 22cm、目標空気量は 4.5% とし、減水剤および AE 剤はこれらを満足する添加量を定めた。本研究で使用した硝酸塩系硬化促進剤の場合、硬化促進剤の添加率増に伴い減水剤の添加率は増加傾向にあった。練混ぜは二軸強制練りミキサ（最大容量 60L）を使用し、細骨材とセメントを 10 秒間空練りし、注水後 10 秒間、粗骨材投入後 60 秒間練り混ぜ、5 分間静置後、30 秒間練り混ぜて排出した。

3.2 試験項目

試験項目を表-5 に示す。フレッシュコンクリートについては、練混ぜから最大 120 分間のスランブ、スランブフロー、空気量、コンクリート温度の経時変化を 30 分間隔で測定した。初期強度試験は、分割式の鋼製型枠の内側に縁切り材（ビニールフィルム）を設置してからコンクリートを流し込み、封かん状態とした上で、練混ぜから 2, 4, 6, 8, 24 時間で試験できるように脱型した。載荷面には事前に石こうを用いてキャッピングを行い、圧縮強度試験を行った。凝結試験は、初期強度試験と並行して行った。簡易断熱温度試験は、発泡スチロールの簡易断熱容器に発砲ビーズを敷き詰め、その中に試験体

表-2 コンクリートの使用材料

種類	記号	概要
水	W	上水道水
セメント	C	早強ポルトランドセメント 密度：3.14g/cm ³
細骨材	S	木更津産陸砂 表乾密度：2.61g/cm ³
粗骨材	G	青梅産碎石 表乾密度：2.64g/cm ³
減水剤	SP	A：ポリカルボン酸系化合物 高性能 AE 減水剤(標準形 I 種)
		B：ポリカルボン酸系化合物 高性能 AE 減水剤(標準形 I 種)
		C：ポリエーテル系高性能減水剤(I 種)
硬化促進剤	Ad	硝酸塩系硬化促進剤 密度：1.31g/cm ³

を静置して供試体内部の温度を測定した。また、硬化過程における体積変化を確認するため、レーザ変位計によって沈降量を測定した。材齢 7 日以降の圧縮強度は、試験体を材齢 24 時間で脱型し、標準・封緘・気中養生で材齢 7, 28, 91 日に強度試験を行った。全ての試験は雰囲気温度 20°C、湿度 60%RH の環境で行った。

3.3 フレッシュコンクリートの試験結果

各シリーズの時間に伴うスランブの変化を図-1 に、全シリーズのスランブフローの変化を図-2 に示す。練混ぜからの時間経過によって、硬化促進剤の添加に伴いスランブの低下が大きくなった。これは硬化促進剤の添

表-3 コンクリートの調合

W/C (%)	s/a (%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)	S (kg/m ³)	G (kg/m ³)
35	47.3	165	471	790	890

表-4 各種混和剤の添加率

シリーズ	記号	SP (C×%)	Ad (C×%)
A	A-0	1.00	0
	A-1	1.00	1
	A-2	1.05	2
	A-4	1.20	4
B	B-0	1.20	0
	B-4	1.40	4
	B-8	1.60	8
C	C-4	1.00	4

表-5 試験項目

項目	内容
基本フレッシュ性状	・スランブ(JIS A 1101) ・スランブフロー(JIS A 1150) ・空気量(JIS A 1128) ・コンクリート温度(JIS A 1156)
経時変化	注水から最大 120 分まで 30 分間隔でフレッシュ性状を確認 ※A-2, B-0 を除く
凝結	凝結試験(JIS A 1147) ※B-0 を除く
沈降量	レーザ変位計による測定(JASS 5 T-503) ※A-1, A-2, B-0 を除く
簡易断熱温度	簡易断熱による供試体内部温度測定 (JASS 5 T-606) ※B-0 を除く
初期強度(封緘)	材齢 2, 4, 6, 8, 24 時間の圧縮強度
圧縮強度 (標準/封緘/気中)	材齢 7, 28, 91 日の圧縮強度(JIS A 1108) ※B-0 を除く

加により、水和反応が促進されたためと考えられる。

A-0、A-1はスランプ、スランプフロー共に急激に変化することはなく、60分間スランプ15cm以上を保持した。A-4は60分間スランプ15cm以上を保持したが、90分後で急激にこぼり、打込み不可能となった。B-4は60分間でほとんどスランプが低下しなかったが、90分後に急激にこぼり、120分後に打込み不可能となった。B-8は硬化促進剤添加率、減水剤添加率共に大きかったため、練上がり直後は若干の粘性を帯びていたが、60分間はスランプ15cm以上を保持した。その後急激にこぼり、90分後に打込み不可能となった。C-4は硬化促進剤添加率が同一の他のシリーズよりもスランプ、スランプフローの低下が速く、30分間はスランプ15cm以上を維持したが、60分後に打込み不可能となった。減水剤Cは早強性が高い特長があるため、早期の強度発現に伴いスランプ低下も速いものとなったようである。

以上より、硬化促進剤が同添加率の場合、B、A、Cの順にスランプ保持性能が高く、AシリーズおよびBシリーズについては練混ぜから1時間までスランプ15cm以上を確保できることが分かった。

3.4 凝結時間

凝結時間を図-3に示す。いずれのシリーズにおいても硬化促進剤を添加することで凝結の始発・終結時間がともに短くなった。凝結の促進程度は硬化促進剤添加率が対セメント質量の1~2%の領域において大きく、対セメント質量の4%以上になると減水剤の添加率も大きくなるため、凝結の促進程度が鈍くなるようである。硬化促進剤が同添加率の場合、C、A、Bの順に凝結の始発・

終結時間が速く、前項で示したスランプの保持性能との対応が確認された。

3.5 簡易断熱温度

簡易断熱温度履歴を図-4に示す。Aシリーズは硬化促進剤の添加率増に伴い温度上昇の速度が大きくなり、最高温度は高く、最高温度に到達する材齢も早くなった。一方、C-4はA-4と比較すると温度上昇の速度は同程度であったが、最高温度は低かった。Bシリーズは硬化促進剤の添加率増に伴い最高温度に到達する材齢が早くなったが、最高温度はいずれもA-0と同程度であった。これは、減水剤Bはスランプ保持性能が高く、また添加量がAシリーズと比較して多かったため、水和反応がある程度抑制されたためと思われる。

3.6 沈降量

沈降量の時間に伴う変化を図-5に示す。硬化促進剤を添加することで水和反応が促進され早期に強度が発現するため、無添加と比較していずれも沈降量は小さくなった。従って、ある程度の硬化促進剤を添加することで、コンクリートの体積変化を抑制できるものと考えられる。

3.7 初期強度発現性状

材齢8時間までの各シリーズの初期強度発現性状を図-6に示す。いずれのシリーズも硬化促進剤の添加率増に伴い強度発現が早くなった。材齢8時間で12N/mm²に到達したのはA-4、B-8、C-4であり、いずれの減水剤を使用した場合でも硬化促進剤添加率を調整することで目標強度を満足できることが分かった。硬化促進剤が同添加率の場合、A、C、Bの順に強度発現が速く、Bの強度発現が他のシリーズより遅れた原因は、減水剤添加量が

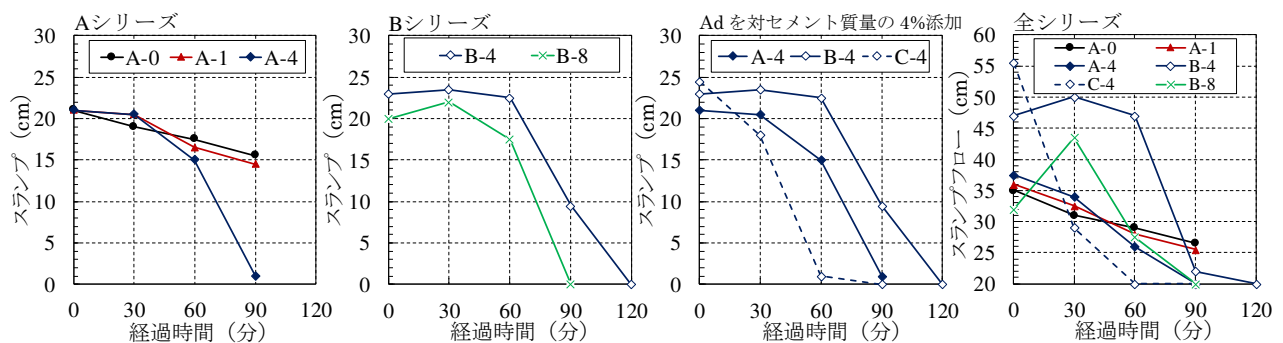


図-1 各シリーズのスランプの経時変化

図-2 スランプフローの経時変化

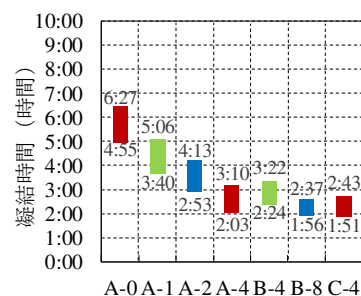


図-3 凝結時間

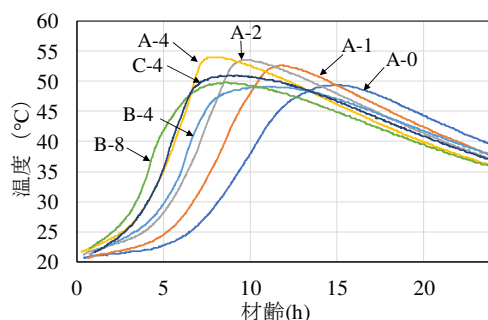


図-4 簡易断熱温度履歴

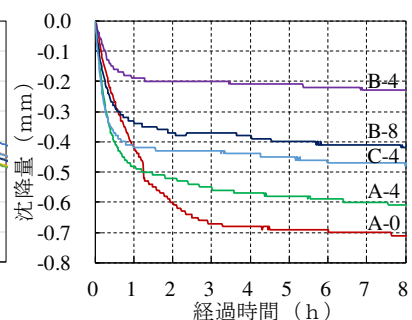


図-5 沈降量の経時変化

多く水和反応が若干抑制されたためと考えられる。

材齢 24 時間までの各シリーズの初期強度発現性状を 図-7 に示す。硬化促進剤を添加したシリーズはいずれもほぼ 30N/mm² 以上となり、強度差は小さくなった。

3.8 圧縮強度

各シリーズの材齢 7, 28, 91 日の圧縮強度を 図-8 に示す。いずれの養生条件でも、硬化促進剤の添加率増に伴い材齢 7 日までの初期強度発現が促進され、それ以降の強度増進は鈍くなる傾向が確認された。標準養生の場合、材齢 7 日で B シリーズの強度が若干高く、材齢 28 日以降は硬化促進剤添加率によらず概ね同一の水準となった。封緘養生の場合、材齢 7 日で B および C シリーズの強度が高く、材齢 28 日以降も同様の傾向を示し、材齢 91 日では硬化促進剤を対セメント質量の 4% 以上添加した供試体が若干高い傾向を示した。気中養生の場合、材齢 7 日では強度のばらつきが大きく、材齢 28 日以降は B および C シリーズの強度が若干高い傾向を示した。

3.9 実験 I のまとめ

硝酸塩系硬化促進剤と A, B, C の 3 種類の減水剤を組み合わせ、コンクリートの各種性状を比較した。その結果、A シリーズは硬化促進剤を対セメント質量の 4%, B シリーズは対セメント質量の 8% 程度添加することで練混ぜから 1 時間までスランプ 15cm 以上を確保し、6~8 時間後に 12N/mm² に到達する速硬性と流動性を併せ持つという目標性能を満足した。

4. 実験 II (初期強度発現性状の温度依存性)

4.1 コンクリートの使用材料および調査

本実験では、実験 I で目標性能を満足したシリーズを代表して、B シリーズについて検討を行った。コンクリートの使用材料および調査は実験 I と同一とし、PCa の加熱養生を模擬するため、雰囲気温度 20℃ で練り混ぜ、供試体作製後、直ちに雰囲気温度 40℃ で養生した。

4.2 試験項目

実験 I と同一の方法で初期強度試験用の供試体を作

製し、材齢 2, 4, 6, 8 時間に圧縮強度試験を行い、40℃ 環境下における初期強度を得た。

4.3 初期強度発現性状

初期強度発現性状を 図-9 に示す。加熱養生によって強度発現は大きく促進され、B-4 は材齢約 5 時間、B-8 は材齢約 3.2 時間で 12N/mm² に到達した。材齢 8 時間では

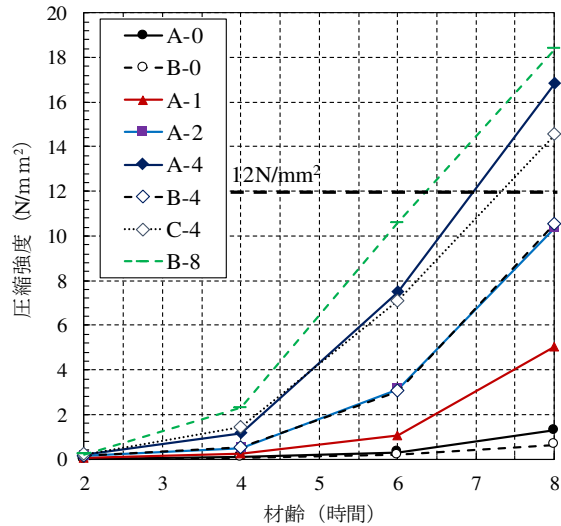


図-6 初期強度発現性状 (材齢 8 時間)

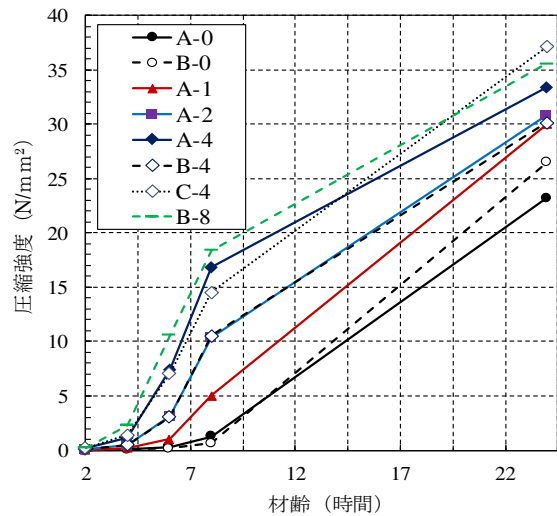


図-7 初期強度発現性状 (材齢 24 時間)

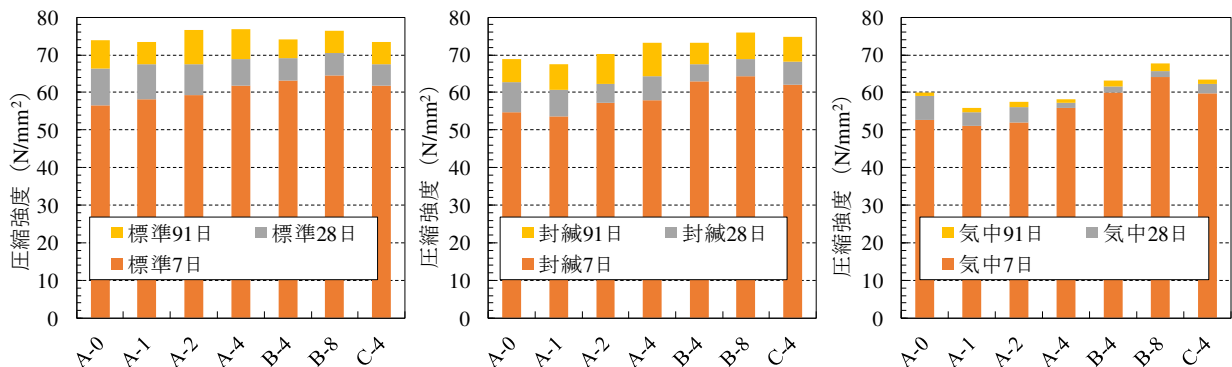


図-8 圧縮強度 (標準養生, 封緘養生, 気中養生)

B-0 と B-4 の強度差は小さくなる傾向にあった。以上より、硬化促進剤の添加と加熱養生の併用によって、PCa 工場における早期脱型に寄与できるものと考えられる。

5. 積算温度を用いた初期強度の推定

実験 I および実験 II で得た初期強度発現性状と養生温度の関係を用いて、コンクリートの脱型・吊上げの可否判断に関わる初期強度の推定を目的とし、硬化促進剤の添加率および減水剤の種類ごとの初期強度推定式の検討を試みた。本研究では式(1)に示す-10℃を基準とした積算温度と初期強度の関係から累乗関数による初期強度推定式の検討を行った。

$$M = \Sigma(\theta + 10) \times h \quad (1)$$

M : 積算温度 (°C・h)

θ : 供試体温度 (°C)

h : 注水後の経過時間 (h)

なお、積算温度の算定に用いる供試体温度は、実験 I に関しては 20℃一定と仮定し、実験 II に関しては養生温度が 20℃から 40℃に変化していることから実測値を用いた。硬化促進剤の添加率ごとに積算温度と初期強度の関係を両対数グラフで整理したものが図-10 である。硬化促進剤を添加していない系は、いずれのシリーズも

20℃24 時間養生に相当する 720 (°C・h) まで概ね線形の傾向を示した。硬化促進剤を添加した系は、硬化促進剤の添加率増に伴い、同一積算温度における圧縮強度は高い側にシフトする傾向を示し、積算温度 300 (°C・h) あるいは 20N/mm² 前後の範囲で屈曲点が見られた。

積算温度 720 (°C・h) 以下、あるいは 20N/mm² 以下の範囲において積算温度と初期強度の関係を回帰したもののが図-11 である。いずれの系も比較的高い精度で強度推定できることが分かる。B シリーズに着目すると、養生

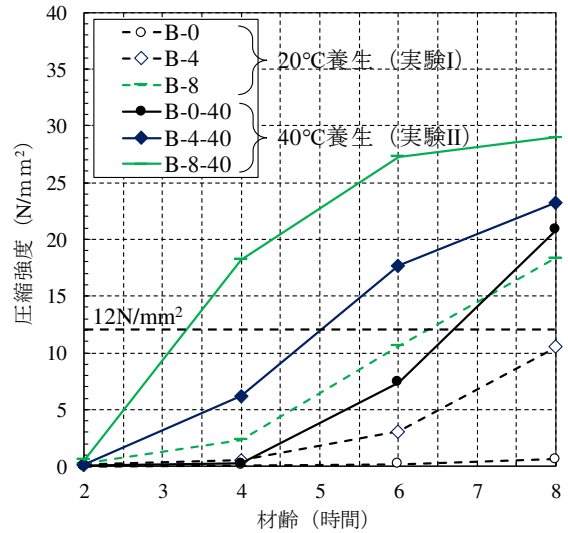


図-9 初期強度発現性状

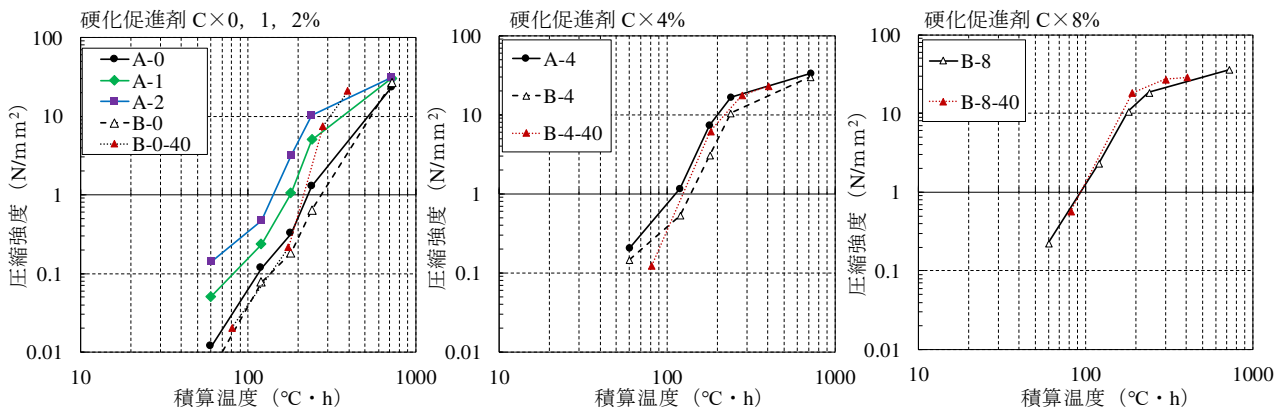


図-10 硬化促進剤添加率ごとの圧縮強度と積算温度の関係

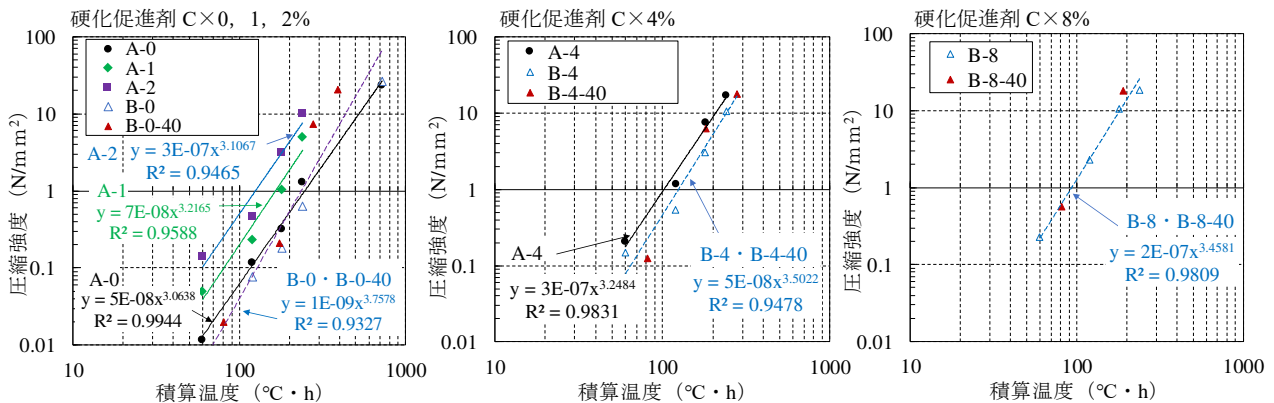


図-11 硬化促進剤添加率ごとの圧縮強度と積算温度の関係と強度予測式

温度が高い程同一積算温度における初期強度が若干大きくなる傾向が見られるが、本検討範囲においては一つの推定式で表して実用上差し支えないと考えられる。

これらの推定式を用いて、A および B シリーズが 12N/mm² に到達する積算温度を算定し、硬化促進剤添加率との関係を示したものが図-12 である。減水剤 A の結果から、12N/mm² に到達する積算温度と硬化促進剤添加率の関係は非線形であり、添加率が大きくなる程効果が鈍くなることが分かる。減水剤 B は硬化促進剤添加率の小さい領域のデータが不足しているが、概ね減水剤 A と同様の傾向を示すものと思われる。この図を用いることで、本検討範囲の調合に限られるが、積算温度条件から必要な硬化促進剤添加率を得ることができる。例えば 20℃で 8 時間後（積算温度 240(℃・h)）に 12N/mm² を確保するためには、減水剤 A を使用する場合は硬化促進剤の添加率を対セメント質量の 3%、減水剤 B を使用する場合は対セメント質量の 4.5%、同様に 25℃（積算温度 280(℃・h)）では減水剤 A を使用する場合対セメント質量の 2%、減水剤 B を使用する場合対セメント質量の 3.5% 添加すればよいという目安が得られる。

6. まとめ

本研究では、練混ぜから 1 時間はスランプ 15cm 以上を確保し、6~8 時間後に圧縮強度 12N/mm² に到達するコンクリートを検討するため、硝酸塩系硬化促進剤と早強ポルトランドセメントを使用した水セメント比 35% のコンクリートの各種性状を確認した。その結果、得られた知見を次に示す。

- (1) 硝酸塩系硬化促進剤と高性能 AE 減水剤を組み合わせることで、速硬性と流動性を両立可能であることを確認した。本検討範囲では、高性能 AE 減水剤を使用し、硬化促進剤の添加率を対セメント質量の 4% とすることで目標性能を満足する。また、スランプ保持性を高めた高性能 AE 減水剤を使用することで、硬化促進剤の添加率を対セメント質量の 8% まで上げることができる。
- (2) 初期強度と積算温度の関係から目標強度に到達する硬化促進剤添加率の目安を得ることができる。

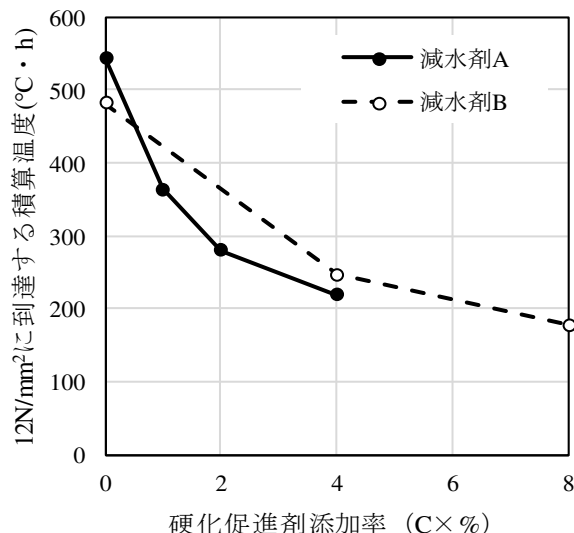


図-12 硬化促進剤添加率の目安

- (3) 硬化促進剤の添加によって凝結時間が始発、終結ともに短くなる。また、沈降量が小さくなり、体積変化を抑制できる。
- (4) 硬化促進剤の添加率増に伴い材齢 7 日までの初期強度発現が促進される。

参考文献

- 1) 公益社団法人 日本コンクリート工学会：コンクリートの生産・供給・施工システムの革新 報告書，p.158, 2019.9
- 2) 公益社団法人 日本材料学会：コンクリート混和材料ハンドブック，p.74, 2004
- 3) 堀田和宏，神代泰道：早強剤を用いたコンクリートの性状に関する実験的検討，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.683-684, 2018
- 4) 槇島修，名倉政雄，津崎淳一ほか：高性能 AE 減水剤と促進剤を併用したコンクリートのスランプ保持と初期強度発現，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.7-8, 1997
- 5) 小山広光，佐々木駿，伊達重之：C-S-H 系早強剤を用いたプレキャストコンクリートの初期強度発現性状に関する検討，コンクリート工学年次論文集，vol.37, No.1, pp.331-336, 2015